

PCT/JP 2004/019703

22.12.2004

PA 1238855

REC'D 20 JAN 2005

WIPO

PCT

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 25, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

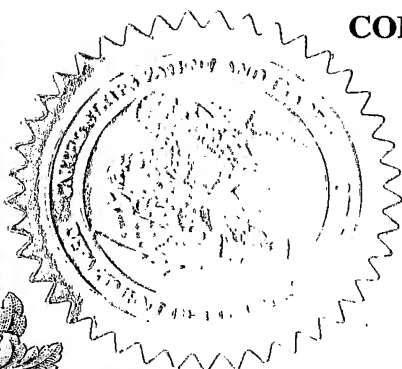
APPLICATION NUMBER: 60/534,988

FILING DATE: January 09, 2004

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



H. L. Jackson
H. L. JACKSON
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Tadashi IINO		Kawasaki	JAPAN
Zenichiro IZUMI		Kawasaki	JAPAN
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max) FUEL CELL SEPARATOR AND PRODUCTION METHOD THEREOF			
CORRESPONDENCE ADDRESS Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below: WASHINGTON OFFICE 23373 CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification (Japanese Language)	Number of Pages	20	<input type="checkbox"/> CD(s), Number
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	3	<input type="checkbox"/> Other (specify)
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> FILING FEE AMOUNT (\$) \$160.00 </div>
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.			
<input checked="" type="checkbox"/> No.			
<input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:			

Respectfully submitted,

SIGNATURE



DATE January 9, 2004

TYPED or PRINTED NAME

Abraham J. Rosner

REGISTRATION NO. 33,276

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79325

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】 明細書
【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及びその製造方法
【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な特性（例えば、接触抵抗、貫通抵抗に優れる）を有するセパレータおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題、エネルギー問題の観点から、燃料電池が注目されている。燃料電池は、水素と酸素を利用して電気分解の逆反応で発電し、水以外の排出物がないクリーンな発電装置である。燃料電池は、その電解質の種類に応じて数種類に分類されるが、これらの中でも、固体高分子型燃料電池は低温で作動するため、自動車や民生用として最も有望である。このような燃料電池は、例えば、高分子固体電解質、ガス拡散電極、触媒、セパレータから構成された単セルを積層することによって、高出力の発電が達成できる。

【0003】

上記構成を有する燃料電池において、単セルを仕切るためのセパレータには、通常、燃料ガス（水素等）と酸化剤ガス（酸素等）を供給し、発生した水分（水蒸気）を排出するための流路（溝）が形成されている。それゆえ、セパレータにはこれらのガスを完全に分離できる高い気体不透過性と、内部抵抗を小さくするために高い導電性が要求される。更には、熱伝導性、耐久性、強度等に優れていることが要求される。

【0004】

これらの要求を達成する目的で、従来より、このような燃料電池用セパレータは、金属材料と炭素材料の両面から検討されてきた。金属材料は耐食性の問題から、表面に貴金属や炭素を被覆させる試みがされてきたが、十分な耐久性が得られず、更に被覆にかかるコストが問題になる。

【0005】

燃料電池用セパレータ用の炭素材料に関しても多く検討が成され、膨張黒鉛シートをプレス成形して得られた成形品、炭素焼結体に樹脂を含浸させ硬化させた成形品、熱硬化性樹脂を焼成して得られるガラス状カーボン、炭素粉末と樹脂を混合後成形した成形品等が燃料電池用セパレータ用材料の例として挙げられる。

【0006】

例えば、特許文献1には、炭素質粉末に結合材を加えて加熱混合後CIP成形（Cold Isostatic Pressing；冷間等方圧加工法）し、次いで焼成、黒鉛化して得られた等方性黒鉛材に熱硬化性樹脂を含浸、硬化処理し、溝を切削加工によって彫るという煩雑な工程が開示されている。

【0007】

また、特許文献2には、炭素粉末または炭素繊維を含む紙に熱硬化性樹脂を含浸後、積層圧着し、焼成することが開示されている。特許文献3には、フェノール樹脂をセパレータ形状の金型に射出成形し、焼成することが開示されている。

【0008】

これらの例のように焼成処理された材料は高い導電性、耐熱性を示すが、焼成に要する時間が長く生産性が乏しく、また、曲げ強度が劣るという問題もある。更に、切削加工が必要な場合は、量産性が更に乏しく高コストであるため、将来普及する材料としては難しい面が多い。

【0009】

一方、燃料電池用セパレータの導電性における、支配的因子である接触抵抗の低減は重要である。セパレータの構造を工夫し、接触抵抗を低減する試みがいくつか成されている。例えば、特許文献4には、セパレータの表面に導電性の高い、金属やカーボンを被覆することが開示されている。特許文献5には、導電性樹脂組成物の成形体表面に導電性ポリマーを被覆することが開示されている。特許文献6には、導電材を表面に被覆、または内

部に縦方向に埋没させることが開示されている。

【0010】

その他、特許文献7では、セパレータの表面の樹脂リッチ層（樹脂に富んだ層）を研削して、表面における炭素粉末の面積率を向上させることが開示されている。特許文献8では、バインダーにゴムを用いることで接触面の密着性を向上させることが開示されている。

【特許文献1】特開平8-222241号公報。

【特許文献2】特開昭60-161144号公報。

【特許文献3】特開2001-68128号公報。

【特許文献4】特開2001-196076号公報。

【特許文献5】特開2002-8685号公報。

【特許文献6】特開2001-52721号公報。

【特許文献7】特開2003-282084号公報。

【特許文献8】特開2001-216977号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述したように、従来、燃料電池用セパレータは高い導電性と、腐食に強く、コストが低いことが特に要求されている。そのため、切削工程が不要なモールド成形タイプのカーボン系の材料が注目され開発も進んでいる。しかし高い導電性を発現するためには、導電性付与材の充填量を大幅に増やす必要があるが、モールド成形性を保持するために樹脂の含有量を少なくするには限界があり、充分に高い導電性を得ることができなかった。

【0012】

また、導電性付与材を高充填した結果、表面の平滑性が損われる、表面が硬くなる、等の影響で成形体の接触抵抗が悪化するうえ、脆い材料であった。その他、成形体の表面をバインダー樹脂が覆ってしまっただけで接触抵抗が悪化した場合、表面を研削する等の処理を行っていた。

【0013】

更に、高い導電性を得るために、成形体を1000～3000℃の高温で長時間加熱を行う焼成の工程を含むと、製造に要する時間が長くなると共に、製造工程が煩雑となってコストが上昇してしまうという問題があった。

【0014】

一方、多層構造のセパレータは主に、異種層との界面の接着が問題となり難しかった。

【0015】

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消した燃料電池用セパレータとその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に接触抵抗、貫通抵抗が低い、多層構造の燃料電池用セパレータとその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは鋭意研究の結果、表面層を特定の物性を有する低弾性率層にし、また、低弾性率層以外の層として特定の物性を有する高弾性率層を設けた2層以上の多層構造とすることによって、接触抵抗、貫通抵抗が低い燃料電池用セパレータを実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明者は上記知見に基づき更に研究を進めた結果、上記した各層の組成物中に同種のポリマー、あるいは相容性ポリマー対となるポリマーをそれぞれに含有させることによって、層界面の密着性を高め、接触抵抗、貫通抵抗を更に低減できることを見出した。

本発明者はまた、その表面層にホウ素を含有する炭素質材料と低弾性率樹脂バインダーを含む組成物を用いることによって、更に導電性が高く接触抵抗が低い燃料電池用セパレータが得られることを見出した。

【0017】

すなわち、本発明は、例えば以下の【1】～【16】の事項を含む。

【0018】

【1】 片面または両面の表面層が、曲げ弾性率 $1.0 \times 10^1 \sim 6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 、曲げ歪1%以上である性質を有する低弾性率層(A)と、(A)層以外の少なくとも1層が、曲げ弾性率 $6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ を超える性質を有する高弾性率層(B)との少なくとも2層を含む燃料電池用セパレータ。

【0019】

【2】 A層の厚さが0.5mm以下であり、B層の厚さが0.05～2mmである【1】の燃料電池用セパレータ。

【0020】

【3】 層構成がA層/B層/A層からなり、全厚さが、0.2～3mmであり、A層とB層の厚さ比A/Bが0.001～1である【1】または【2】のいずれかの燃料電池用セパレータ。

【0021】

【4】 A層および/またはB層が(a)樹脂組成物バインダー40～2質量%と、(b)導電性物質60～98質量%を含む導電性樹脂複合材料である【1】ないし【3】のいずれかの燃料電池用セパレータ。

【0022】

【5】 A層の(a)成分はエラストマー20～99質量%を含む2成分以上を含む熱可塑性または熱硬化性の樹脂組成物からなり、B層の(a)成分は100℃以上の融点を持つ結晶性ポリマーおよび/または100℃以上のガラス転移点を持つ非晶性ポリマーを少なくとも1種含む熱可塑性または熱硬化性の樹脂組成物である【4】の燃料電池用セパレータ。

【0023】

【6】 A層およびB層を構成する(a)成分中に少なくとも1種の同種ポリマー、あるいは相容性ポリマー対となる成分をそれぞれの層に含むことを特徴とする【4】の燃料電池用セパレータ。

【0024】

【7】 (a)成分がフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、1,2-ポリブタジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む組成物である【4】または【5】の燃料電池用セパレータ。

【0025】

【8】 (a)成分がポリオレフィン、ポリフェニルスルフィド、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタールからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂組成物である【4】または【5】の燃料電池用セパレータ。

【0026】

【9】 (a)成分が水添スチレンブタジエンラバー(H-SBR)、スチレン・エチレンブチレン・スチレン ブロックコポリマー(SEBS)、スチレン・エチレンプロピレン・スチレン ブロックコポリマー(SEPS)、オレフィン結晶・エチレンブチレン・オレフィン結晶 ブロックコポリマー(SEPS)、スチレン・エチレンブチレン・オレフィン結晶 ブロックコポリマー(CEBC)、スチレン・イソブレン・スチレン ブロックコポリマー(SIS)及びスチレン・ブタジエン・スチレン ブロックコポリマー(SBS)からなる群から選ばれる少なくとも1種類と、ポリオレフィンの組成物を含むことを特徴とする【4】の燃料電池用セパレータ。

【0027】

【10】 (a)成分がポリ弗化ビニリデンと、軟質アクリル樹脂とを含むことを特徴とする【4】の燃料電池用セパレータ。

【0028】

【11】 (b)成分が金属材料、炭素質材料、導電性高分子、金属被覆フィラー、お

よび金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする〔4〕ないし〔10〕のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【0029】

〔12〕 (b) 成分が0.05～5質量%のホウ素を含む炭素質材料であることを特徴とする〔1〕ないし〔10〕に記載の燃料電池用セパレータ。

【0030】

〔13〕 (b) 成分中に気相法炭素繊維および／またはカーボンナノチューブを0.1～50質量%含むことを特徴とする〔4〕ないし〔12〕のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【0031】

〔14〕 気相法炭素繊維、またはカーボンナノチューブが0.05～5質量%のホウ素を含むことを特徴とする〔13〕に記載の燃料電池用セパレータ。

【0032】

〔15〕 シート状に成形された低弾性率層(A)と高弾性率層(B)を、ロール圧延成形、圧縮成形、スタンピング成形の中から少なくとも1種の成形方法を用いて積層し、かつ、積層体の両面に溝を形成することを特徴とする〔1〕ないし〔3〕のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【0033】

〔16〕 低弾性率層(A)と高弾性率層(B)を、多層押出成形、多層射出成形、圧縮成形またはロール圧延の中から少なくとも1種の成形方法を用いてシート状の積層体に成形し、一体化されたシートを圧縮成形またはスタンピング成形いずれかの方法によって積層体の両面に溝を形成することを特徴とする〔1〕ないし〔3〕のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の効果】

【0034】

本発明の燃料電池用セパレータは、接触抵抗、貫通抵抗が低く、セパレータとしての特性に優れているので有用である。また、本発明の製造方法は、シート状に積層した後、圧縮成形あるいはスタンピング成形等によって、両面に溝を形成できるので、低コストで燃料電池用セパレータを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

【0036】

(燃料電池用セパレータ)

本発明の燃料電池用セパレータは、片面または両面の表面層が、曲げ弾性率 $1.0 \times 10^1 \sim 6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 、曲げ歪1%以上である性質を有する低弾性率層(A)と、(A)層以外の少なくとも1層が、曲げ弾性率 $6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ を超える性質を有する高弾性率層(B)との少なくとも2層を含む。本発明の燃料電池用セパレータの代表的な態様を、図1、図2、図3の模式断面図に示す。これらの図において、燃料電池用セパレータは、低弾性率層1を含む片側または両側の表面層と、高弾性率層2の少なくとも2層を含む多層構造体である。

【0037】

(曲げ弾性率)

本発明の低弾性率層(A)の曲げ弾性率は $1.0 \times 10^1 \sim 6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ であり、より好ましくは $2.0 \times 10^1 \sim 5.5 \times 10^3 \text{ MPa}$ であり、更に好ましくは $3.0 \times 10^1 \sim 5.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ である。曲げ弾性率が $1.0 \times 10^1 \text{ MPa}$ 未満では、燃料電池スタックの締め付けにより変形してしまい、溝がつぶされてしまう傾向が生じる。他方、曲げ弾性率が $6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ を超えると、表面が硬く、ガス拡散電極、セパレータ、集電体との接触抵抗が大きくなる傾向がある。

【0038】

低弾性率層（A）の曲げ歪は1%以上であり、より好ましくは1.2%以上であり、更に好ましくは1.4%以上である。曲げ歪が1%未満では、セパレータの表面にヒビが入り易くなる傾向がある。

【0039】

本発明の高弾性率層（B）は、曲げ弾性率が $6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ を超えるものであり、より好ましくは $6.5 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上であり、更に好ましくは $7.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上である。曲げ弾性率が $6.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下では、燃料電池スタックの締め付けに問題が生じる可能性がある。

【0040】

（各層の厚さ）

本発明のA層の厚さは0.5mm以下が好ましい。より好ましくは0.4mm以下であり、更に好ましくは0.3mm以下である。A層の厚さが0.5mmを超えるとスタックの締め付けで溝が潰れ易くなる傾向が生じる。

【0041】

本発明のB層の厚さは、0.05～2mmが好ましく、より好ましくは0.07～1.8mmであり、更に好ましくは0.09～1.6mmである。B層の厚さが0.05mm未満では気体のバリエーション性が低くなる傾向が生じる。一方、B層の厚さが2mmを超えると、貫通方向の抵抗が増す傾向が生じる。

【0042】

多層構造体の全厚さは0.2～3mmが好ましく、より好ましくは0.2～2.8mmであり、更に好ましくは0.25～2.6mmである。0.2mm未満では溝の深さを確保できにくく、3mmを超えると貫通方向の導電性が悪くなるので好ましくない。

【0043】

また、低弾性率層（A）と高弾性率層（B）の厚さ比 A/B は0.001～1が好ましく、より好ましくは0.05～1、更に好ましくは0.05～0.8である。この厚さ比 A/B が0.001未満では、低弾性率層の厚さが薄すぎるため接触抵抗の低減効果が低くなる可能性がある。他方、厚さ比 A/B が1を超えるとクリープし易くなる傾向が生じる。

【0044】

本発明における厚さ測定法については、例えば、測定精度0.01mmまで測定可能なマイクロメータを用いて、サンプル平面を20分割し、その20ヶ所を測定して平均値を求めることにより厚さを測定できるが、これに限定されるものではない。

【0045】

（低弾性率層および/または高弾性率層）

本発明において、低弾性率層および/または高弾性率層は、（a）樹脂組成物バインダーと（b）導電性物質を含む導電性樹脂複合体であることが好ましい。樹脂組成物バインダーがなければ、モールド成形することが困難であり、導電性物質がなければセパレータとして機能することが困難である。

【0046】

本発明における、（a）成分と（b）成分の組成割合は、（a）成分が40～2質量%、（b）成分が60～98質量%であることが好ましい。より好ましくは、（a）成分が30～5質量%、（b）成分が70～95質量%である。更に好ましくは、（a）成分が25～5質量%、（b）成分が75～95質量%である。（a）成分が2質量%未満では、成形性が悪くなる傾向があるため好ましくない。一方、（a）成分が40質量%を超えると、体積固有抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以上になり易くなるため好ましくない。

【0047】

（（a）成分）

本発明における（a）成分は、熱硬化性樹脂組成物および/または熱可塑性樹脂組成物を含むことが好ましい。特に、低弾性率層はエラストマー成分を含む2成分以上の樹脂組

成物バインダーに、導電性物質を充填した導電性複合材料よりなることが好ましい。低弾性率層は、エラストマー成分を好ましくは20～99質量%、より好ましくは25～95質量%、更に好ましくは30～95質量%含有することが好ましい。

【0048】

(エラストマー)

本発明において、エラストマーとは、常温付近でゴム状弾性を有する高分子を言う。このエラストマーとしては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、イソpreneゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、クロロpreneゴム、ウレタンゴム、ポリエーテル系特殊ゴム、四フッ化エチレン・プロピレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ノルボルネンゴム、ブチルゴム、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、軟質アクリル樹脂等の中から選ばれた1ないし2種類以上の組み合わせによるものが挙げられる。

【0049】

これらの中でも、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合ゴム、エチレンブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、軟質アクリル樹脂が好ましい。

【0050】

(高弾性率層)

一方、高弾性率層は、100℃以上の融点を持つ結晶性ポリマー、および/または100℃以上のガラス転移点を持つ非晶性ポリマーを少なくとも1種類以上含む樹脂組成物のバインダーに、導電性物質を高充填してなることが好ましい。融点及びガラス転移点は、105℃以上がより好ましく、更に好ましくは110℃以上である。融点、及びガラス転移点が100℃未満では、燃料電池として耐久性に問題を生じる傾向がある。

【0051】

上記の融点、及びガラス転移点の測定法については、例えば、JIS K7121のDSC法に準拠して、パーキンエルマー社製(DSC7)を用いて測定することができるが、これに限定されるものではない。

【0052】

(他の成分)

本発明のような多層構造を有するセパレータは、特に界面の密着性が重要である。従って、低弾性率層と高弾性率層の成分中には、それぞれの層に同種ポリマー、あるいは相溶性のポリマー対となる成分を含有させ、界面強度および密着性を向上させるのが好ましい。

同種ポリマーとは、分子状に絡み合うことができる基本となる分子構造が同じポリマーであり、本発明においては全く同じポリマーがA層及びB層の各層に含まれていることが好ましい。一方、相溶性ポリマー対とは、分子状に完全に混合しにくい異種ポリマーであるが、分子構造の一部分が相容れ合って部分的に分子状に絡み合うことができる。または、相溶化剤の助けを借りて部分的に分子状に絡み合うことができる組合せである。例えば、分子構造の一部分が同じ構造である2種類のポリマーをA層およびB層のそれぞれに1種類ずつ含ませる。また、相溶化剤を用いる場合は、A層とB層の両方に同じ相溶化剤を含ませることが好ましい。

【0053】

(接着性官能基を有する成分)

更に、界面の強度を向上させる目的で、必要に応じて、それぞれの層に化学的反応によ

って接着しうる官能基を有する成分を含有させることもできる。このような接着性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、グリシジルメタクリレート基、カルボニル基、アクリル基、無水マレイン酸基、シリル基、アミン系官能基等を有するポリマーやモノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの成分を含有させることによって、界面強化の手法がなされ、熱履歴による界面剥離を、より有効に抑制することができる。

【0054】

(熱硬化性樹脂)

本発明において、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、グアミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アリルエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。これらの中でも、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、1, 2-ポリブタジエンから選ばれた1種類または複数の熱硬化性樹脂であることが好ましい。

【0055】

特に、気密性が要求される分野では、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の組み合わせ、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、アリルエステル樹脂、1, 2-ポリブタジエン等を選択することが好ましい。これらの樹脂を用いることによって硬化体中に空隙がない、気密性の高い成形体を得ることが更に容易となる。

【0056】

更に、耐熱性、耐酸性等が要求される場合は、ビスフェノールA型、ノボラック型、クレゾールノボラック型等の分子骨格をもつ樹脂や、オレフィン系の分子骨格をもつ樹脂が好ましい。例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、また、1, 2-ポリブタジエン等が好ましい。

【0057】

(熱可塑性樹脂)

本発明の熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリシクロオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホン等が挙げられる。

【0058】

これらの中でも、融点が100℃以上のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、及びガラス転移点が100℃以上のポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシドから選ばれた1種類または複数の熱可塑性樹脂であることが好ましい。

【0059】

(熱可塑性樹脂とエラストマーの組み合わせ)

本発明のA層の(a)成分における熱可塑性樹脂とエラストマーの組み合わせとしては、ポリスチレンとポリブタジエンの共重合、ポリスチレンとイソプレンゴムの共重合、ポリオレフィンとスチレン系熱可塑性エラストマーの混合、ポリ弗化ビニリデンとアクリル樹脂の混合、ポリフェニレンスルフィドと無水マレイン酸変性のスチレン系熱可塑性エラストマーの混合、その他、熱可塑性樹脂とエラストマー成分との共重合体、更に、相容化剤または界面活性剤を用いて熱可塑性樹脂とエラストマー成分をマイクロ相分離構造させたポリマーアロイ等が好ましい。

【0060】

これらの中でも、ポリオレフィンとスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリ弗化ビニリ

デンとアクリル樹脂およびポリフェニレンスルフィドと無水マレイン酸変性のスチレン系熱可塑性エラストマーから選ばれる組合せが好ましい。

【0061】

(スチレン系熱可塑性エラストマー)

本発明のスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、水添スチレンブタジエンラバー、スチレン・エチレンブチレン・スチレン ブロックコポリマー、スチレン・エチレンプロピレン・スチレン ブロックコポリマー、オレフィン結晶・エチレンブチレン・オレフィン結晶 ブロックコポリマー、スチレン・エチレンブチレン・オレフィン結晶 ブロックコポリマー、スチレン・イソプレン・スチレン ブロックコポリマー、スチレン・ブタジエン・スチレン ブロックコポリマー等が挙げられる。中でも、水添スチレンブタジエンラバー、スチレン・エチレンブチレン・スチレン ブロックコポリマー、スチレン・エチレンプロピレン・スチレン ブロックコポリマー、及びその変性品が好ましい。

【0062】

(ポリオレフィン)

ポリオレフィンとは炭化水素系化合物の総称であり、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。中でも、ポリプロピレン、ポリブテンが好ましい。

【0063】

(他の添加剤)

この他、(a)成分中には、必要に応じて、モノマー、可塑剤、硬化剤、硬化開始剤、硬化助剤、溶剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、消泡剤、レベリング剤、離型剤、滑剤、撥水剤、増粘剤、低収縮剤、または親水性付与剤等から選ばれる成分を添加できる。

【0064】

((a)成分の製造方法)

本発明の(a)成分の製造方法は特に制限されないが、例えば、溶液法、エマルション法、熔融法等の物理的方法、あるいはグラフト重合法、ブロック重合法、IPN(相互貫入高分子網目)法等の化学的方法による製造法が挙げられる。

【0065】

異種ポリマーのブレンドによる(a)成分の製造の場合は、熔融法が好ましい。熔融法とは、特に制限されないが、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の混練機械を用いてブレンドする方法等が挙げられる。

【0066】

また、異種ポリマーのブレンドだけでなく、相容化剤を介在させて界面張力を低下させ、ミクロ相分離構造を制御することによっても、目的とする(a)成分を得ることができる。これは、高分子反応を伴う連続押出機を用いた方法である、リアクティブプロセッシング法による製造がより好ましい。

【0067】

((b)成分)

本発明の(b)成分は、金属材料、炭素質材料、導電性高分子、金属被覆フィラー、または金属酸化物の中から選ばれた1種ないし2種類以上の組み合わせが好ましい。より好ましくは、炭素質材料および/または金属材料である。

【0068】

(金属材料)

金属材料としては、Ni、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Al、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂Bのいずれか1種類または2種類以上の複合材料であることが好ましい。更に、これらの金属材料を粉末状、あるいは繊維状に加工して使用する。

【0069】

(炭素質材料)

炭素質材料としては、カーボンブラック、炭素繊維、アモルファスカーボン、膨張黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンの中から選ばれた1ないし2種類以上の組み合わせが挙げられる。

【0070】

(ホウ素を含有する炭素質材料)

更に、炭素質材料中にホウ素が0.05～5質量%含まれることが好ましい。ホウ素量が0.05質量%未満では、目的とする高導電性の黒鉛粉末が得られ難い傾向がある。ホウ素量が5質量%を超えて含まれていても、炭素材料の導電性向上に寄与し難くなる傾向がある。炭素質材料に含まれるホウ素の量の測定方法は特に制限はなく、どのような測定方法でも測定できる。本発明では誘導型プラズマ発光分光分析法(以下、「ICP」と略す。)又は誘導型プラズマ発光分光質量分析法(以下、「ICP-MS」と略す。)により測定した値を用いる。具体的には試料に硫酸および硝酸を加え、マイクロ波加熱(230℃)して分解(ダイジェスター法)し、更に過塩素酸(HClO_4)を加えて分解したものを水で希釈し、これをICP発光分析装置にかけて、ホウ素量を測定する。

【0071】

ホウ素を含有させる方法としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ等の単品、あるいはそれらの1種以上の混合物にホウ素源として、B単体、 B_4C 、 BN 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 等を添加し、よく混合して約2300～3200℃で黒鉛化処理することによって、炭素質材料中にホウ素を含有させることができる。ホウ素化合物の混合が不均一な場合には、黒鉛粉末が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。ホウ素化合物を均一に混合させるために、これらのホウ素源は50 μm 以下、好ましくは20 μm 以下程度の粒径を有する粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。

【0072】

ホウ素を添加しない場合、黒鉛化すると黒鉛化度(結晶化度)が下がり、格子間隔が大きくなり、高導電性の黒鉛粉末が得られ難くなる傾向がある。また、黒鉛中にホウ素および/またはホウ素化合物が混合されている限り、ホウ素の含有の形態は特に制限されないが、黒鉛結晶の層間に存在するもの、黒鉛結晶を形成する炭素原子の一部がホウ素原子に置換されたものも、より好適なものとして挙げられる。また、炭素原子の一部がホウ素原子に置換された場合のホウ素原子と炭素原子の結合は、共有結合、イオン結合等どのような結合様式であっても構わない。

【0073】

(カーボンブラック)

上述した炭素質材料の一例であるカーボンブラックとしては、天然ガス等の不完全燃焼、アセチレンの熱分解により得られるケッチェンブラック、アセチレンブラック、炭化水素油や天然ガスの不完全燃焼により得られるファーネスカーボン、天然ガスの熱分解により得られるサーマルカーボン等が挙げられる。

【0074】

(炭素繊維)

上記した炭素繊維としては、重質油、副生油、コールタール等から作られるピッチ系と、ポリアクリロニトリルから作られるPAN系が挙げられる。

【0075】

(アモルファスカーボン)

上記したアモルファスカーボンを得るためには、フェノール樹脂を硬化させて焼成処理し粉碎して粉末とする方法、または、フェノール樹脂を球状、不定形状の粉末の状態で硬化させて焼成処理する方法等がある。導電性の高いアモルファスカーボンを得るためには2000℃以上に加熱処理することが適する。

【0076】

(膨張黒鉛粉末)

上記した膨張黒鉛粉末は、例えば、天然黒鉛、熱分解黒鉛等高度に結晶構造が発達した

黒鉛を、濃硫酸と硝酸との混液、濃硫酸と過酸化水素水との混液の強酸化性の溶液に浸漬処理して黒鉛層間化合物を生成させ、水洗してから急速加熱して、黒鉛結晶のC軸方向を膨張処理することによって得られた粉末や、それを一度シート状に圧延したものを粉碎した粉末である。

【0077】

(人造黒鉛)

上記した人造黒鉛を得るためには、通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系ピッチ、石炭系のピッチ等が用いられる。これらの原料を炭化してコークスとする。コークスから黒鉛化粉末にするには一般的にコークスを粉碎後黒鉛化处理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉碎する方法、あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークスおよびこの焼成品を合わせてコークス等という）を黒鉛化处理後粉碎して粉末とする方法等がある。原料のコークス等はできるだけ、結晶が発達していない方がよいので、2000℃以下、好ましくは1200℃以下で加熱処理したものが適する。

【0078】

黒鉛化方法は、粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を使用することができる。

【0079】

(粉碎・分級方法)

コークス、人造黒鉛および天然黒鉛等の粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。また、微粉碎機であるスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。これらの粉碎機を用いてコークスおよび天然黒鉛等を粉碎し、その際の粉碎条件の選定、および必要により粉末を分級し、平均粒径や粒度分布をコントロールする。

【0080】

コークス粉末、人造黒鉛粉末および天然黒鉛粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでもよいが、例えば、篩分法や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型パーチュウアルインパクター、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用できる。

【0081】

(B成分中の好ましい成分)

本発明のB成分中には、気相法炭素繊維、および／またはカーボンナノチューブを0.1～50質量%含むことが好ましい。より好ましくは、0.1～45質量%であり、更に好ましくは、0.2～40質量%である。0.1質量%未満では、導電性の向上に効果が得られ難い。また、50質量%を超えると成形性が悪くなる傾向がある。

【0082】

更に気相法炭素繊維またはカーボンナノチューブ中には0.05～5質量%のホウ素を含有することが好ましい。より好ましくは、0.06～4質量%であり、更に好ましくは、0.06～3質量%である。0.05質量%未満では、ホウ素を添加したことで導電性を向上させる効果が小さい。また、5質量%を超えた添加では、不純物量が多くなり、他の物性の低下をもたらす傾向が生じ易くなる。

【0083】

(気相法炭素繊維)

気相法炭素繊維とは、例えばベンゼン、トルエン、天然ガス等の有機化合物を原料に、フェロセン等の遷移金属触媒の存在下で、水素ガスとともに800～1300℃で熱分解反応させることによって得られる、繊維径が約0.5～10μm。更に、その後約2300～3200℃で黒鉛化处理することが好ましい。より好ましくは、ホウ素、炭化ホウ素

、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素等の黒鉛化触媒とともに約2300～3200℃で黒鉛化処理する。

【0084】

(カーボンナノチューブ)

カーボンナノチューブとは、近年その機械的強度のみでなく、電界放出機能や、水素吸蔵機能が産業上注目され、更に磁気機能にも目が向けられ始めている。この種のカーボンナノチューブは、グラファイトウィスカー、フィラメントスカーボン、グラファイトファイバー、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ、カーボンナノファイバー等とも呼ばれており、繊維径が約0.5～100nmのものである。カーボンナノチューブにはチューブを形成するグラファイト膜が一層である単層カーボンナノチューブと、多層である多層カーボンナノチューブがある。本発明では、単層および多層カーボンナノチューブのいずれも使用可能であるが、単層カーボンナノチューブを用いた方が、より高い導電性や機械的強度の組成物が得られる傾向があるため好ましい。

【0085】

カーボンナノチューブは、例えば、斉藤・板東「カーボンナノチューブの基礎」(23～57頁、コロナ社出版、1998年発行)に記載のアーク放電法、レーザ蒸発法および熱分解法等により作製し、更に純度を高めるために水熱法、遠心分離法、限外ろ過法、および酸化法等により精製することによって得られる。より好ましくは、不純物を取り除くために約2300～3200℃の不活性ガス雰囲気中で高温処理する。更に好ましくは、ホウ素、炭化ホウ素、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素等の黒鉛化触媒とともに、不活性ガス雰囲気中、約2300～3200℃で高温処理する。

【0086】

(添加剤)

更に本発明の低弾性率層および高弾性率層の導電性樹脂組成物には、硬度、強度、導電性、成形性、耐久性、耐候性、耐水性等を改良する目的で、更にガラスファイバー、ウィスカー、金属酸化物、有機繊維、紫外線安定剤、酸化防止剤、離型剤、滑剤、撥水剤、増粘剤、低収縮剤、親水性付与剤等の添加剤を添加することができる。

【0087】

(組成物の製造方法)

本発明における低弾性率層および高弾性率層の導電性樹脂組成物の製造方法は特に制限されないが、例えば、該導電性樹脂組成物の製造方法において、上記した各成分をロール、押出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等の樹脂分野で一般的に用いられている混合機、混練機を使用し、なるべく均一に混合させるのが好ましい。

【0088】

また、混合方法としては、上記した(a)成分を予め製造したのち(b)成分と混合する方法と、(b)成分の存在下で(a)成分の各成分を混練する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

本発明における導電性樹脂組成物は、混練または混合した後、成形機や金型への材料供給を容易にする目的で、粉碎あるいは造粒することができる。粉碎には、ホモジナイザー、ウィーラー粉碎機、高速回転粉碎機(ハンマーミル、ピンミル、ケージミル、ブレンダー)等が使用でき、材料同士の凝集を防ぐため冷却しながら粉碎することが好ましい。造粒には、押出機、ルーダー、コニーダー等を用いてペレット化する方法、あるいはパン型造粒機等を使用する。

【0090】

(燃料電池用セパレータ)

本発明の燃料電池用セパレータは、低弾性率層および高弾性率層を押出成形機、ロール成形機、カレンダー成形機、圧縮成形機等を用いて、一度各層をシート状に成形する。そ

の後、低弾性率層と高弾性率層を積層してロール圧延成形、圧縮成形、スタンピング成形のいずれか1種または2種以上の成形法を用いて一体化することによって、両面に水素および酸素を供給するための溝を形成したセパレータが得られる。セパレータ内部にボイドやエアーをなくすためには、真空状態で成形することが好ましい。

【0091】

また、低弾性率層と高弾性率層を多層押出成形、多層射出成形、圧縮成形、またはロール圧延のいずれか1種または2種以上の成形法を用いてシート状の積層体を成形し、一体化されたシートを圧縮成形、またはスタンピング成形いずれかの方法によってセパレータの両面に水素および酸素を供給するための溝を形成することによって得られる。セパレータ内部にボイドやエアーをなくすためには、真空状態で成形することが好ましい。

【0092】

さらには、一体化されたシートを目的の大きさにカットまたは、打ち抜いた後、金型内に1枚、または2枚以上並列に並べるか、重ねて挿入し、圧縮成形機で成形することによっても成形体を得ることができる。欠陥のない良品を得るためには、キャビティ内を真空にすることが好ましい。

【実施例】

【0093】

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例になんら限定されるものではない。

【0094】

積層体の物性の測定方法を以下に示す。

【0095】

体積固有抵抗は、JIS K7194に準拠し、四探針法により測定した。

【0096】

(接触抵抗)

接触抵抗は、カーボンペーパー（東レ製TGP-H-060）との接触抵抗値（ R_c ）を図4に示す四端子法によって、3つの抵抗値を測定し、下記の式1により算出した。

具体的には、試験片（ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ）、カーボンペーパー（ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.19\text{ mm}$ ）、金メッキ真鍮板（ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ ）を使用し、試験片を該カーボンペーパーで挟み、更にそれを2つの金メッキ真鍮板で挟んで2 MPaで均一に加圧し、金メッキ真鍮板間に1 Aの定電流を貫通方向に流して、電圧を測定することで抵抗（ R_1 ）を算出する。同様にカーボンペーパー3枚を2つの金メッキ真鍮板で挟んで、同様な測定を行うことで抵抗（ R_2 ）を算出する。更に、カーボンペーパー2枚を2つの金メッキ真鍮板で挟んで、同様な測定を行うことで抵抗（ R_3 ）を算出した。以上の3つの抵抗値から式1によって、カーボンペーパーと試験片との接触抵抗値を算出する。

【0097】

$$\text{〔式1〕 } R_c = (R_1 + R_2 - 2R_3) \times S / 2$$

R_c : 接触抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)、 S : 接触面積 (cm^2)

R_1 : 測定1により算出した抵抗 (Ω)

R_2 : 測定2により算出した抵抗 (Ω)

R_3 : 測定3により算出した抵抗 (Ω)

【0098】

(貫通抵抗)

貫通抵抗は、図5で示す四端子法によって測定による。具体的には、試験片（ $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ）を4枚重ね、それを2つの金メッキ真鍮板で挟んで2 MPaで均一に加圧し、金メッキ真鍮板間に1 Aの定電流を貫通方向に流して、電圧を測定することで抵抗（ R_1 ）を算出する。同様に試験片を2枚重ね、金メッキ真鍮板で挟んで、同様な測定を行うことで抵抗（ R_2 ）を算出する。更に式2に示すように、抵抗（ R_1 ）と抵抗（ R_2 ）差を取り、接触面積（ S ）を乗じて、2枚分の試験片の厚み（ t ）で割ることで貫通

抵抗を算出する。

【0099】

〔式2〕 $R_t = (R_1 - R_2) \times S / t$

R_t : 貫通抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)、 S : 接触面積 (cm^2)

R_1 : 測定1により算出した抵抗 (Ω)

R_2 : 測定2により算出した抵抗 (Ω)

t : 試験片2枚分の厚さ (cm)

・【0100】

(曲げ強度等)

曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ歪みは、島津製作所(株)製のオートグラフ (AG-10kNI) を用いて測定を行った。JIS K6911法で、試験片 (80mm×10mm×1.5mm) をスパン間隔64mm、曲げ速度1mm/minの条件で3点式曲げ強度測定法により測定した。

【0101】

次に、用いた材料を以下に示す。

【0102】

(a) 成分 : 表1に記載の樹脂組成物を用いた。表中の組成比率の単位は質量%で表記した。

【表 1】

表1

(単位:質量%)

	a1	a2	a3	a4	a5	a6
ポリプロピレン	60	50	20		100	
SEBS	40		80			
H-SBR		50				100
PVDF				70		
軟質アクリル樹脂				30		
	サンアロマー・PX900N					
	クレイトン・G1652					
	ダイナロン・1320P					
	ネオフロン・VW-410					
	パラペット・SA-FW001					

【0103】

(b) 成分：導電性物質

<b1>：ホウ素含有黒鉛微粉

非針状コークスであるエム・シー・カーボン（株）製MCコークスをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2mm～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。その後、分級により所望の粒径に調整した。5μm以下の粒子除去は、ターボクラシファイアー（

TC15N、日清エンジニアリング（株）製）を用い、気流分級を行った。この調整した微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B₄C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れてアルゴンガス雰囲気下2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。得られた黒鉛微粉は平均粒径20.5μm、B含有量1.9質量%であった。

【0104】

<b2>：気相法炭素繊維（以下、「VGCF」と略す。昭和電工登録商標。）とb1（黒鉛微粉）との混合物

b1成分95wt%とVGCF5wt%をヘンシェルミキサーにて混合した。得られた炭素材料混合物の平均粒径は12.4μm、B含有量1.3wt%であった。

【0105】

気相法炭素繊維は、昭和電工社製 VGCF-G（繊維径0.1～0.3μm、繊維長10～50μm）を用いた。

【0106】

<b3>：カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と略す。）とb1（黒鉛微粉）との混合物

b1成分95wt%とCNT5wt%をヘンシェルミキサーにて混合した。得られた炭素材料混合物の平均粒径は9.2μm、B含有量1.2wt%であった。カーボンナノチューブは以下の方法で得た。

【0107】

直径6mm、長さ50mmのグラファイト棒に、先端から中心軸に沿って直径3mm、深さ30mmの穴をあけ、この穴にロジウム（Rh）：白金（Pt）：グラファイト（C）を質量比率1：1：1の混合粉末として詰め込み、陽極を作製した。一方、純度99.98質量%のグラファイトからなる、直径13mm、長さ30mmの陰極を作製した。これらの電極を反応容器に対向配置し、直流電源に接続した。そして、反応容器内を純度99.9体積%のヘリウムガスで置換し、直流アーク放電を行った。その後、反応容器内壁に付着した煤（チャンバー煤）と陰極に堆積した煤（陰極煤）を回収した。反応容器中の圧力と電流は、600 Torrと70Aで行った。反応中は、陽極と陰極間のギャップが常に1～2mmになるように操作した。

【0108】

回収した煤は、水とエタノールが質量比で1：1の混合溶媒中に入れ超音波分散させ、その分散液を回収して、ロータリエバポレーターで溶媒を除去した。そして、その試料を陽イオン界面活性剤である塩化ベンザルコニウムの0.1%水溶液中に超音波分散させた後、5000rpmで30分間遠心分離して、その分散液を回収した。更に、その分散液を350℃の空气中で5時間熱処理することによって精製し、繊維径が1nm～10nm、繊維長が0.05～5μmのカーボンナノチューブを得た。

【0109】

<A1～A6：低弾性率組成物、B1、B2：高弾性率組成物>：

低弾性率層及び高弾性率層の組成物は、下記の方法で製作した。

上記の表1に示した組成の原材料をラボプラスミル（（株）東洋精機製作所製、モデル50C,50）を用いて温度200℃、45rpmで7分間混練した。その混練物を100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度230℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。各成形体の物性については表2に示した。

【表 2】

		低弾性率組成物						高弾性率組成物	
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2
樹脂組成物	a1	15							
	a2		15		15	15			
	a3			15			25		
	a4							15	
	a5								25
	a6						75	85	75
導電性物質	b1	85	85	85					
	b2				85				
	b3					85			
体積固有抵抗	mΩ cm	6.6	8.1	6.5	6.8	5.8	7.8	5.8	14
接触抵抗	mΩ cm ²	3.6	3.9	3.1	2.9	2.1	3.8	3.2	5.2
貫通抵抗	mΩ cm	12	9.8	9.5	9.3	8.7	9.6	40	34
曲げ強度	MPa	26	21	18	23	26	23	49	52.2
曲げ弾性率	MPa	1790	1150	960	1210	1320	3200	10500	11200
曲げ歪み	%	2	5	6.2	6.2	6.5	3	0.78	0.82

【0110】

実施例 1

上記の表 2 に示した組成物 A1、組成物 B1 をφ40 単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26 ベント式）を用いて温度 250℃、40 rpm で幅 100 mm

のシートを成形し、そのシートをロールにより温度180℃で圧延し、組成物A1は0.6mm、組成物B1は1.8mmの厚みに調整した。その後、A1/B1/A1の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度240℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0111】

実施例2～5

上記の表2に示した組成物A2～A5、組成物B1をφ40単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26ベント式）を用いて温度250℃、40rpmで幅100mmのシートを成形し、そのシートをロールにより温度180℃で圧延し、組成物A1は0.4mm、組成物B1は2.2mmの厚みに調整した。その後、それぞれ、A2/B1/A2、A3/B1/A3、A4/B1/A4、A5/B1/A5、の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度240℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0112】

実施例6

上記の表2に示した組成物A6、組成物B2をφ40単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26ベント式）を用いて温度220℃、40rpmで幅100mmのシートを成形し、そのシートをロールにより温度185℃で圧延し、組成物A1は0.4mm、組成物B1は2.2mmの厚みに調整した。その後、A6/B2/A6の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度220℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0113】

比較例1

上記の表2に示した組成物A1、組成物B1をφ40単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26ベント式）を用いて温度250℃、40rpmで幅100mmのシートを成形し、そのシートをロールにより温度180℃で圧延し、組成物A1は1.2mm、組成物B1は0.6mmの厚みに調整した。その後、B1/A1/B1の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度240℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0114】

比較例2

上記の表2に示した組成物B1、B2をφ40単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26ベント式）を用いてB1は温度250℃、B2は温度220℃で、回転数40rpmにより幅100mmのシートを成形し、そのシートをロールにより温度180℃で圧延し、組成物B2は0.4mm、組成物B1は2.2mmの厚みに調整した。その後、それぞれ、B2/B1/B2の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度230℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0115】

比較例3

上記の表2に示した組成物A2、組成物A6をφ40単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）VS40/26ベント式）を用いてA2は温度250℃、A6は温度220℃で、回転数4.0rpmにより幅100mmのシートを成形し、そのシートをロールにより温度180℃で圧延し、組成物A6は0.4mm、組成物B1は2.2mmの厚みに調整した。その後、それぞれ、A2/A6/A2の順で積層し、100mm×100mm×1.5mmの平板ができる金型に投入し、50t圧縮成形機を用いて温度230℃、予熱3分後、圧力15MPaで3分間加圧加熱し、その後、冷却プレスを用いて温度25℃、圧力15MPaの条件で2分間冷却させて成形体を得た。得られた積層体の物性測定結果は表3に示した。

【0116】

【表 3】

	層構造	表面層厚み		中間層厚み		厚み比		t-列厚み mm	体積固有抵抗 mΩcm	接触抵抗 mΩcm ²	貫通抵抗 mΩcm	曲げ強度		曲げ弾性率		曲げ歪み	
		mm	mm	mm	mm	表面/中間	表面/中間					MPa	MPa	MPa	%	MPa	%
実施例1	A1/B1/A1	0.3	0.9	0.33	1.5	6.8	3.4	10	53	9800	1.2	9800	1.2				
実施例2	A2/B1/A2	0.2	1.1	0.18	1.5	7.2	3.6	8.1	52	9600	1.4	9600	1.4				
実施例3	A3/B1/A3	0.2	1.1	0.18	1.5	6.2	3.1	7.5	50	9800	1.6	9800	1.6				
実施例4	A4/B1/A4	0.2	1.1	0.18	1.5	6.9	2.9	6.9	53	10000	1.5	10000	1.5				
実施例5	A5/B1/A5	0.2	1.1	0.18	1.5	5.9	2.1	6.7	56	10200	1.7	10200	1.7				
実施例6	A6/B2/A6	0.2	1.1	0.18	1.5	7.4	3.7	12.2	58	10500	2.3	10500	2.3				
比較例1	B1/A1/B1	0.6	0.3	2	1.5	6.7	8.4	43	46	9900	0.68	9900	0.68				
比較例2	B2/B1/B2	0.2	1.1	0.18	1.5	15	12.8	64	44	10600	0.56	10600	0.56				
比較例3	A2/A6/A2	0.2	1.1	0.18	1.5	5.6	4.5	52	18	1300	3.2	1300	3.2				

表3

上記実施例および比較例の結果を示した表3より、表面を低弾性率組成物とし、中間を高弾性率組成物とした本発明の積層体は、導電性に優れ、特に貫通抵抗を向上させることができた。

【0117】

比較例 1 のように、表面が厚く硬い層で覆われた場合は、貫通抵抗が悪くなる結果となった。

【0118】

また、比較例 2、3 のように異種材料の積層体は界面で剥離が生じ、貫通抵抗を悪くする結果となった。

【0119】

実施例 7

実施例 5 の積層体を圧縮成形機に、 $200 \times 120 \times 1.5$ mm のサイズで溝幅 1 mm ピッチ、溝深さ 0.5 mm の溝が両面にできる平板を成形できる金型に投入し、380 t 圧縮成形機を用いて、金型温度 230℃、50 MPa の加圧下で 3 分間加圧加熱し、その後、金型温度を 100℃ まで冷却し、両面溝付きで体積固有抵抗が $6.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、貫通抵抗 $7.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、接触抵抗が $2.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 、熱伝導率が $19 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、通気率が $4.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である燃料電池用セパレータ形状の平板を得た。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図 1】本発明のセパレータの 1 例を示す模式断面図である。

【図 2】本発明のセパレータの他の例を示す模式断面図である。

【図 3】本発明のセパレータの他の例を示す模式断面図である。

【図 4】接触抵抗の測定方法の一例を示す模式断面図である。

【図 5】貫通抵抗の測定方法一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

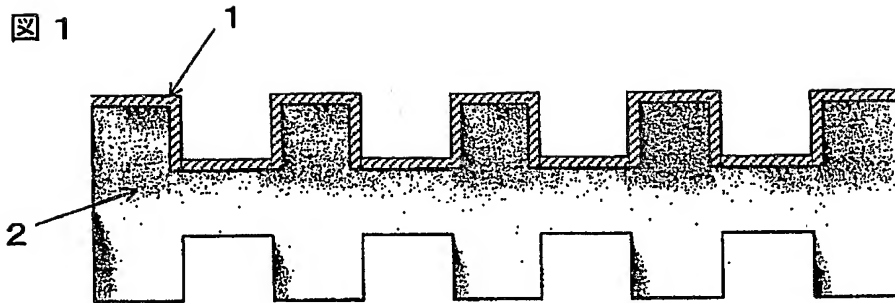
【0121】

- 1…低弾性率層、
- 2…高弾性率層
- 11…カーボンペーパー、
- 12…試験片、
- 13…金メッキ真鍮、
- 14…定電流発生装置、
- 15…電圧計、
- 21…試験片、
- 22…金メッキ真鍮、
- 23…定電流発生装置、
- 24…電圧計

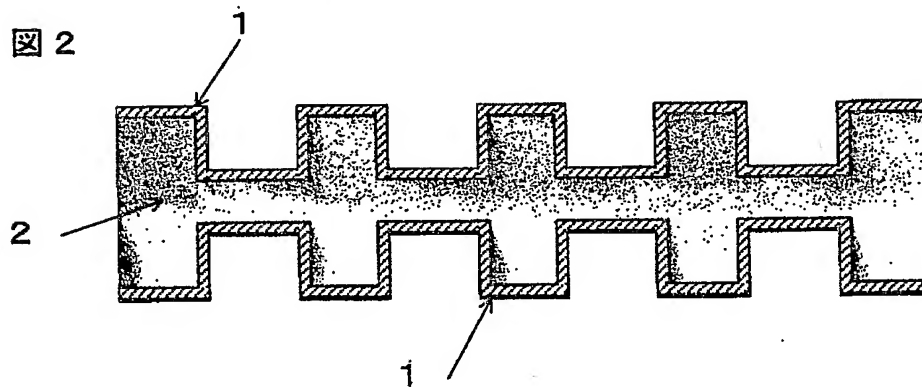
【書類名】

図面

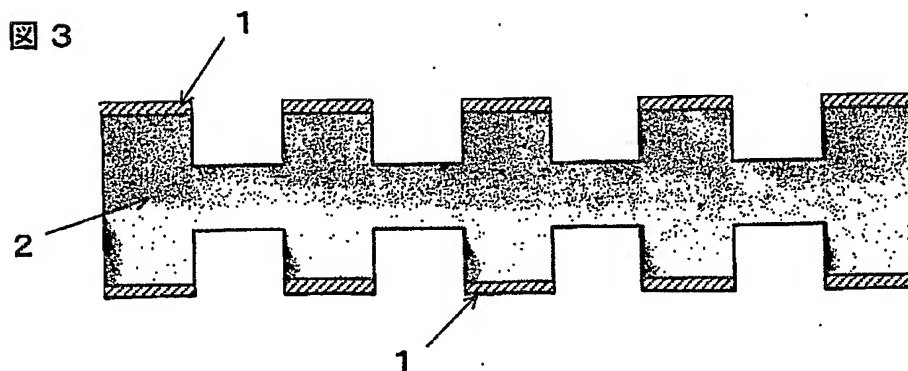
【図 1】



【図 2】



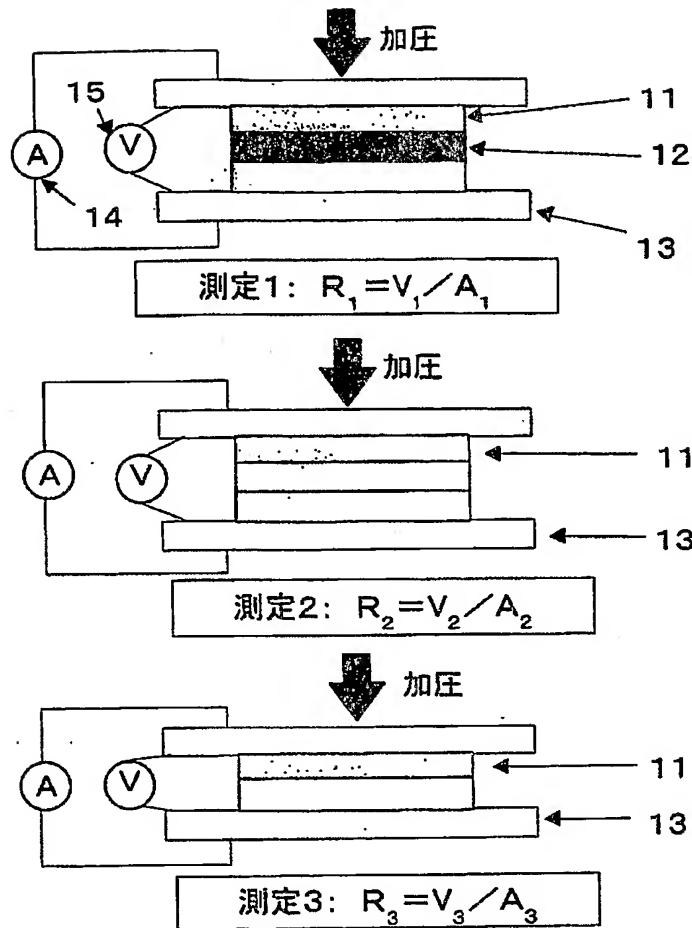
【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図4】

図4



【図 5】

図 5

